

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-9448

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)1月17日
 C 08 L 23/06 6609-4J
 //(C 08 L 23/06 6609-4J
 53:00 6746-4J
 23:08) 6609-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-131638

⑰ 出 願 昭59(1984)6月26日

⑱ 発 明 者 松 本 良 雄 倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑲ 発 明 者 藤 井 敏 雄 倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑳ 発 明 者 関 巖 倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物

2 特許請求の範囲

- (1) メルトインデックスが109/10分以下で、且つ伸びが500%以上である線状低密度ポリエチレン100重量部に、メルトインデックスが109/10分以下で、且つ伸びが500%以上であるスチレン系熱可塑性ブロック共重合体30~100重量部及びビカント軟化温度が100℃以下、伸びが500%以上で、且つ結晶化度が30%以下であるエチレンと炭素数3以上のα-オレフィンとの共重合体30~100重量部を配合してなる伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレンを用いた伸張性に優

れた伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物に関するものである。

〔従来技術〕

従来、毛髪染め、塗装等の汚れの落ち難い作業、座薬挿入、泌尿肛門科医等における医療用具及び直接手で触れると危険性、毒性の有る薬剤の取扱い作業等に合成樹脂製、例えばポリエチレン製又はゴム製の手袋が用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

これらの手袋はあらかじめ所定のサイズに成形されるため、自動包装時において嵩高となりかさばる等の問題がある。また、これらの手袋は使用者にそれぞれ個人差があつて、使用者の手や指に完全に適合させることができないため、指と手袋との間に生ずる間隙によつて指の感触が阻害され、指触の指先の感覚が必要な作業には不向きであるばかりでなく、手袋と指の間に生ずるズレから指先につまんだ物体が滑りやすく、そのため指に必要以上に圧力が加えられる等細かな物や柔らかい物の取扱いに不便を生じ

る。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は上記の問題点を解決すべく、使用者自身が指突伸張させて手袋や指袋を容易に形成せしめることのできる高伸張性のフィルムを製造すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定の物性を有する線状低密度ポリエチレンに特定の物性を有するスチレン系熱可塑性ブロック共重合体及び特定の物性を有するエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体をそれぞれ特定量配合してなるポリエチレン樹脂組成物を用いてフィルム成型し、得られるフィルムが高伸張性で、且つ弾性限界を越えても十分な機械的強度を有し、指突伸張させて手袋及び指袋を容易に形成せしめることができることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は、メルトインデックスが10g/10分以下で、且つ伸びが500%以上である線状低密度ポリエチレン/100重量部に、メルトインデックスが10g/10分

フィンとしてブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、4メチルペンテン-1等を4~7重量%程度、好ましくは5~15重量%程度共重合したものであり、中低圧法高密度ポリエチレン製造に用いられるチーグラ-型触媒又はフィリップス型触媒を用いて製造されたものであり、従来的高密度ポリエチレンを共重合成成分により短い枝分かれ構造とし、密度もこの短鎖枝分かれを利用して適当に低下させ0.91~0.95g/cm³程度としたものであり、従来的低密度ポリエチレンより直鎖性があり、高密度ポリエチレンより枝分かれが多い構造のポリエチレンである。

本発明において用いられる線状低密度ポリエチレンは、メルトインデックスが10g/10分以下、好ましくは0.2~5g/10分の範囲であり、且つ伸びが500%以上、好ましくは700%以上のものである。メルトインデックスが10g/10分より大きいとフィルム成形が著しく困難であり、また伸びが500%より

以下で、且つ伸びが500%以上であるスチレン系熱可塑性ブロック共重合体30~150重量部及びピカット軟化温度が60℃以下、伸びが500%以上で、且つ結晶化度が30%以下であるエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体30~150重量部を配合してなる伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物に存する。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明は特定の物性を有する線状低密度ポリエチレンに、特定の物性を有するスチレン系熱可塑性ブロック共重合体及びエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体をそれぞれ特定量を配合してなる伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物である。

本発明において、線状低密度ポリエチレンとは、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合物であり、従来の高圧法により製造された低密度ポリエチレン樹脂とは異なる。線状低密度ポリエチレンは、例えばエチレンと他の α -オレ

小さいとフィルムの伸張性が不十分となるので好ましくない。

さらに、該線状低密度ポリエチレンの密度は0.935g/cm³以下、特に0.910~0.930g/cm³の範囲であるのが、フィルムの軟らかさの点から望ましく、またその流動比は10~70、特に15~35の範囲であるのがフィルム強度及び透明性の点から望ましい。

本発明方法において、メルトインデックスとはJIS K 6760 に準拠し190℃で測定した値であり、伸びとはJIS K 6301 の引張試験の項の切断時の伸びの測定法に準拠して測定した値であり、密度とはJIS K 6760 に準拠して測定した値であり、また流動比とは上記メルトインデックス測定器を用い、せん断力10°ダイナ/cm² (荷重1113g) と10°ダイナ/cm² (荷重11131g) の押出量(g/10分) の比である。

次に、上記の線状低密度ポリエチレンに配合して用いられるスチレン系熱可塑性ブロック共

重合体としては、メルトインデックスが $109/10$ 分以下、好ましくは $0.5 \sim 59/10$ 分の範囲であり、且つ伸びが 500% 以上、好ましくは 700% 以上のものである。メルトインデックスが $109/10$ 分より大きいと 3 成分混合の際の分散性が不良となり、また伸びが 500% より小さいとフィルムの伸張性が不十分となるので好ましくない。

スチレン系熱可塑性ブロック共重合体としては、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、及びメチルスチレン・ブタジエン・メチルスチレンブロック共重合体等があげられ、これらの単独あるいはそれらの混合物のいずれかの形態で用いてもよい。

上記スチレン系熱可塑性ブロック共重合体中のスチレン、又はメチルスチレンの含有量は全

共重合体の $10 \sim 70$ 重量部、特に $10 \sim 50$ 重量部の範囲であるのがフィルムの伸張性と製品コストのバランスの点から望ましい。また、上記スチレン系熱可塑性ブロック共重合体はJIS K 6301の引張試験の項の特定の伸びに対する応力の測定に準拠して測定した 300% 伸び時における引張応力が 80 kg/cm^2 以下、特に 60 kg/cm^2 以下のものであるのがフィルムの軟らかさの点から望ましい。

さらに本発明において、前記線状低密度ポリエチレンに上記スチレン系熱可塑性ブロック共重合体と共に配合して用いられるエチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体（以下、単に「エチレン共重合体」と略称する。）としては、JIS K 7206に準拠して荷重 1 kg で測定したピカット軟化温度が 100°C 以下、好ましくは 70°C 以下であり、また伸びが 500% 以上、好ましくは 700% 以上のものであり、さらに温度 20°C における結晶化度（J. poly. sci., XV/7-26（1955）X線法の記載に

準拠測定）が 30% 以下、好ましくは $2 \sim 30\%$ の範囲である。上記ピカット軟化温度が 100°C より高いとフィルムが硬くなりすぎ、また伸びが 500% より小さいとフィルムの伸張性が不十分となり、さらに結晶化度が 30% より大きいとフィルムが硬くなりすぎるので好ましくない。

エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1等がある。この中でもプロピレン、ブテン-1が好ましい。

尚、本発明におけるエチレン共重合体には、エチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンと更に非共役ジエンとを共重合した三元共重合体も含まれる。このような非共役ジエンとしては、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等がある。

エチレン共重合体は、チーグラナーナツタ系触媒、なかでもオキシ三塩化バナジウム、四塩化

バナジウム等のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒を用いてエチレンと α -オレフィンと、場合によつては非共役ジエンとを共重合することによつて製造することができる。

尚、本発明において用いられるエチレン共重合体のエチレン含有量は 90 モル部以下、メルトインデックスは $0.1 \sim 109/10$ 分の範囲、密度は 0.9009 g/cm^3 以下、ムーニー粘度（ $\text{ML}_{1+10}/100^\circ\text{C}$ 、ASTMD-15により測定）は $5 \sim 60$ の範囲であることが望ましい。

本発明における伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物は、前記した線状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、スチレン系熱可塑性ブロック共重合体 $30 \sim 150$ 重量部、好ましくは $50 \sim 100$ 重量部、及びエチレン共重合体 $30 \sim 150$ 重量部、好ましくは $50 \sim 100$ 重量部を配合したものである。スチレン系熱可塑性ブロック共重合体の配合量が上記範囲未満ではフィルムの軟らかさ及び伸張性の点で不十

分となり、また上記範囲以上ではフィルム成形性が不良となり、またフィルム製品コストがアップするので好ましくない。また、エチレン共重合体の配合量が上記範囲未満ではフィルムの軟らかさ及び伸張性の点で不十分となり、また上記範囲以上ではフィルム成形性が不良となり、またフィルム製品コストがアップするので好ましくない。

本発明の伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物は、前記した各成分をブレンダーなどでドライブレンドしたものをそのまま又はドライブレンド後押出機などにより熔融混合、ペレタイジングしたコンパウンドを用い、通常のフィルム成形手法によりフィルムに成形しうる。

フィルム成形方法は通常のフィルム成形方法が適用できるが、特にインフレーションフィルム成形方法においては、押出温度 $150\sim250^{\circ}\text{C}$ 、リップ間隙 $0.7\sim4.0\text{ mm}$ の環状ダイからブローアップ比 $2\sim6$ 、フロストライン $10\sim100\text{ cm}$ 、ドラフト率 $10\sim40$ の条件で成形

する場合、特に好ましいフィルムを得ることができる。尚、ドラフト率は下記式により算出した値である。

$$\text{ドラフト率} = \frac{\rho_m}{\rho_f} \cdot \frac{G}{t} \cdot \frac{1}{\text{BUR}}$$

G : ダイスリット幅
t : 得られたフィルムの厚さ
ρ_m : ダイスリットより押出される樹脂の密度
ρ_f : 得られたフィルムの密度
BUR : ブローアップ比

更に本発明の伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物はその使用目的により、帯電防止剤、顔料、安定剤等を配合することにもできる。

〔作用〕

本発明方法において、特定の物性を有する線状低密度ポリエチレン、特定の物性を有するステレン系熱可塑性ブロック共重合体、特定の物

性を有するエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体を特定量配合したポリエチレン樹脂組成物を用いることによつてフィルムとした際、高伸張性で、且つ弾性限界を超えても十分な機械的強度を付与することができる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

線状低密度ポリエチレン(メルトインデックス(MI): $18/10$ 分、伸び: 800% 、流動比: 18 、密度: $0.9209/\text{cm}^3$ 、共重合成分:ブテン-1、共重合量: 10 重量%) 100 重量部、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体(MI: 6 、伸び: 880% 、 300% 伸び時における引張応力: 28 kg/cm^2 、ステレン含有量: 28 重量%) 50 重量部及びエチレン-ブテン-1共重合体(MI: $4.09/10$ 分、密度: $0.889/\text{cm}^3$ 、伸び: 800% 、

ビカット軟化温度: 54°C 、結晶化度: 20% 、エチレン含有量: 85%) 50 重量部をドライブレンドした後、シリンダー径 50 mm の単軸押出機で 180°C の温度で熔融混練して押出しペレット化した。これをモダンマシナリー社製、デササ 40 mm の押出機に環状スリット径 100 mm 、リップクリアランス 2 mm のインフレーションダイ及び冷却用エアリングを取付けたインフレーション成形機を用い、押出温度 200°C 、押出量 10 kg/hr 、ブローアップ比(BUR) 2.0 、フロストライン高さ 20 mm 、引取速度 6.8 m/分 の条件下にインフレーション成形し、厚さ 30μ のインフレーションフィルムを得た。得られたインフレーションフィルムについて各種物性を測定した結果を表1に示す。なお、第1表中の物性測定は下記の測定方法によつて行つた。

(a) フィルムパンクチャ

8.26 mm 中の開孔を有する筒状の試験具にフィルムを固定し、その中心にその先端部が

半球状で、且つその径が 19.05 mm ($\frac{3}{4}$ インチ)のプランジャーを 500 mm/min の速度で突きさしたときのプランジャーに加わる破断抗張力(kg)とその伸び(mm)で表わした。

(b) 延伸抗力

ASTM D-882 に準拠して、巾 2.5 mm 、長さ 1500 mm の短冊片を 10 mm/min の速度で引張り、%伸張時の応力を求めた。結果は kg/cm の単位で表わした。

(c) 指突伸張性

フィルムを所定寸法に切り取って第1図に示す如く、装着側の手(2)の指先にかぶせ、もう一方の手(3)にて伸張せしめつつ、装着指で指突することにより、フィルム(1)は第2図のように伸張して指の形を形成し、指先及び指に対して極めて緊密に密着する。指袋を得る指袋形成が容易なものを極めて良好、指袋形成がやや抵抗があるが可能なものの良好、指袋形成が難かしいものを不良とした。

$1.39/10$ 分、密度： $0.9249/\text{cm}$ 、伸び： 550%)を用いたこと以外は実施例1と同様に行つた。結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1において、線状低密度ポリエチレンとして第1表に示す物性を有するものを用いたこと以外は実施例1と同様に行つた。結果を第1表に示す。

比較例2

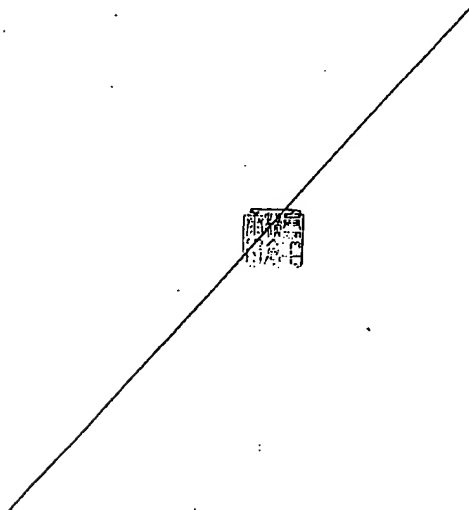
実施例1において、線状低密度ポリエチレン、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、及びエチレン・ブテン-1共重合体の配合割合を第1表のように変えたこと以外は実施例1と同様に行つた。結果を第1表に示す。

比較例3~4

実施例1において線状低密度ポリエチレンとスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体またはエチレン・ブテン-1共重合体の配合量を第1表のように変えたこと以外は実施例1と同様に行つた。結果を第1表に示す。

比較例5

実施例1において線状低密度ポリエチレンの代りに高圧法の低密度ポリエチレン(MI:



第 1 表

組 成 物 原 料	(A)	種 類	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
			線状低密度 ポリエチレン	←	←	←	←	高圧法低密度 ポリエチレン
	線状低密度ポリエチレン	M I (g/10分)	1	1.2	1	←	←	1.3
		伸 び (%)	800	750	800	←	←	500
	(B) スチレン系熱可塑性 ブロック共重合体	種 類	スチレン・ブタジエン・ ブレンブロック共重合体	←	←	←	←	スチレン・ブタジエン・ ブレンブロック共重合体
		M I (g/10分)	6	←	←	←	←	6
		伸 び (%)	880	←	←	←	←	880
	(C) エチレン共重合体	種 類	エチレン・ブテン-1 共重合体	←	←	←	←	エチレン・ブテン-1 共重合体
		ピカント軟化温度(℃)	54.0	←	←	←	←	54.0
		伸 び (%)	800	←	←	←	←	800
		結 晶 化 度	30	←	←	←	←	20
		A/B/C の 配 合 量 (重量%)	100/50/50	100/50/50	100/20/20	100/0/80	100/80/0	100/50/50
フ ィ ル ム 物 性	フ イ ル ム 成 形 性		良	不良	良	良	良	良
	フィルム・パンクチャー	破断抗張力(kg)	7.0	—	8.3	8.2	7.6	6.0
		破断抗伸び(cm)	19以上	—	14	14	15	13
	延 伸 抗 力 (kg/cm)		750	—	970	940	880	800
	指 突 伸 張 性		極めて良好	—	不良	不良	不良	不良

〔 発 明 の 効 果 〕

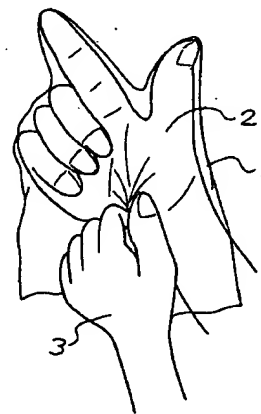
本発明の伸張性フィルム用ポリエチレン樹脂組成物から得られるフィルムは高伸張性であつて、且つ個有の弾性限界を超えてもなお成形性及び機械強度を保持するので、前記した指突伸張させて形成せしめる簡易指袋及び手袋等の用途以外に、伸張性フィルムを用いるのが望ましい用途、例えばストレッチ包装等の包装材にも用いることができる。本発明の上記組成物から得られるフィルムを上記した簡易指袋及び手袋の用途に用いる場合、商品流通に際してフィルムシート又はロールの形で自動包装ができ、包装時にかさばらないという利点がある。

4 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図は本発明のフィルムの使用時状態の一例を示す説明図である。

図中(1)はフィルム、(2)、(3)は手をそれぞれ示す。

第 1 図



第 2 図

